

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-181375

(43)Date of publication of application : 03.07.2001

(51)Int.Cl.

C08G 59/62
C08G 59/30
C08J 5/24
H05K 3/38
H05K 3/46
// C08L 63:00

(21)Application number : 2000-302070

(71)Applicant : AJINOMOTO CO INC

(22)Date of filing : 02.10.2000

(72)Inventor : NAKAMURA SHIGEO
YOKOTA TADAHICO

(30)Priority

Priority number : 11291503 Priority date : 13.10.1999 Priority country : JP

**(54) EPOXY RESIN COMPOSITION, ADHESIVE FILM AND PRE-PREG THEREBY,
MULTILAYER PRINTED CIRCUIT BOARD USING SAME AND ITS PRODUCING METHOD**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an epoxy resin composition that can form an excellently adhesive conduction layer although no surface roughening component to cause a bad performance is needed to add into a dielectric layer, when the conduction layer for a circuit and the dielectric layer are alternately laminated to produce a build-up multiplayer printed circuit board; a multilayer printed circuit board produced by the same; and a producing method.

SOLUTION: The epoxy resin composition comprises: (A) an epoxy resin having two or more epoxy groups in one molecule, (B) a phenolic curing agent, (C) a phenoxy resin having a bisphenol S skeleton and a weight-average molecular weight of 5,000-100,000, and (D) a curing promoter as the essential components. The epoxy resin composition is especially preferable when the epoxy resin (A) contains phosphorus, the phenolic curing agent (B) contains nitrogen, and the phenoxy resin (C) has a bisphenol S skeleton and a biphenyl skeleton. An adhesive film can be prepared by forming the epoxy resin composition on a supporting base film. A pre-preg also can be prepared by coating the epoxy resin composition to a reinforcing substrate sheet comprising fibers and then impregnating. These can be used to produce a multilayer printed circuit board and to provide a method thereof.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.02.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
C 0 8 G 59/62		C 0 8 G 59/62	
59/30		59/30	
C 0 8 J 5/24	C F C	C 0 8 J 5/24	C F C
H 0 5 K 3/38		H 0 5 K 3/38	A
3/46		3/46	T
審査請求 未請求 請求項の数18 O L （全 11 頁） 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2000－302070(P2000－302070)	(71)出願人	000000066 味の素株式会社 東京都中央区京橋1丁目15番1号
(22)出願日	平成12年10月2日(2000.10.2)	(72)発明者	中村 茂雄 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1－1 味の素株式会社アミノサイエンス研究所内
(31)優先権主張番号	特願平11－291503	(72)発明者	横田 忠彦 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1－1 味の素株式会社アミノサイエンス研究所内
(32)優先日	平成11年10月13日(1999.10.13)		
(33)優先権主張国	日本（J P）		

(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物並びに該組成物を用いた接着フィルム及びプリプレグ、及びこれらを用いた多層プリント配線板及びその製造法

(57)【要約】

層プリント配線板とその製造法に関するものである。

【目的】 導体回路層と絶縁層とを交互に積み上げたビルドアップ方式の多層プリント配線板において、絶縁層中に性能を悪化させる粗化成分を必要とせず密着性に優れた導体層を形成するエポキシ樹脂組成物、及びこれを用いた多層プリント配線板とその製造法を提供する。

【構成】（A）1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂

（B）フェノール系硬化剤

（C）ビスフェノールS骨格を有し、重量平均分子量が5000乃至100000であるフェノキシ樹脂

（D）硬化促進剤

を必須成分とするエポキシ樹脂組成物であり、特にエポキシ樹脂（A）がリン原子を含有し、フェノール系硬化剤（B）が窒素原子を含有し、フェノキシ樹脂（C）がビスフェノールS骨格とビフェニル骨格を有する場合に、より好適なエポキシ樹脂組成物である。さらに、本発明のエポキシ樹脂組成物を、支持ベースフィルム上に形成した接着フィルム及び、繊維からなるシート状補強基材に塗工、含浸したプリプレグと、これらを用いた多

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂

(B) フェノール系硬化剤

(C) ビスフェノール S 骨格を有し、重量平均分子量が 5,000 乃至 100,000 であるフェノキシ樹脂

(D) 硬化促進剤

を必須成分とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】 エポキシ樹脂 (A) がリン原子を含有してなる請求項 1 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】 フェノール系硬化剤 (B) が窒素原子を含有してなる請求項 1 又は 2 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】 フェノキシ樹脂 (C) がビスフェノール S 骨格とビフェニル骨格を有し、重量平均分子量が 5,000 乃至 100,000 であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】 エポキシ樹脂 (A) とフェノール系硬化剤 (B) の合計量 100 重量部に対し、フェノキシ樹脂 (C) を 5 乃至 50 重量部、硬化促進剤 (D) を 0.05 乃至 10 重量部配合してなる請求項 1 乃至 4 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 6】 請求項 1 乃至 5 記載のエポキシ樹脂組成物の薄膜を支持ベースフィルム上に形成することを特徴とする接着フィルム。

【請求項 7】 請求項 1 乃至 5 記載のエポキシ樹脂組成物を繊維からなるシート状補強基材に塗工及び/又は含浸することを特徴とするプリプレグ。

【請求項 8】 請求項 1 乃至 5 記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物の粗化面にメッキ導体層が形成され、他面はパターン加工された内層回路基板に密着して積層されていることを特徴とする多層プリント配線板。

【請求項 9】 請求項 1 乃至 5 記載のエポキシ樹脂組成物をパターン加工された内層回路基板に塗工し、加熱硬化させた後、酸化剤により該硬化物表面を粗化し、その粗化面に導体層をメッキにより形成することを特徴とする多層プリント配線板。

【請求項 10】 請求項 6 記載の接着フィルムを、パターン加工された内層回路基板に加圧、加熱条件下でラミネートし、必要により支持ベースフィルムを剥離し、エポキシ樹脂組成物を加熱硬化させた後、酸化剤により該硬化物表面を粗化し、その粗化面に導体層をメッキにより形成することを特徴とする多層プリント配線板。

【請求項 11】 請求項 7 記載のプリプレグを、パターン加工された内層回路基板に加圧、加熱条件下で積層し、一体化させた後、酸化剤により該プリプレグ表面を粗化し、その粗化面に導体層をメッキにより形成することを特徴とする多層プリント配線板。

【請求項 12】 請求項 1 乃至 5 記載のエポキシ樹脂組成物をパターン加工された内層回路基板に塗工し、加熱硬化させた後、酸化剤により該組成物表面を粗化し、その

粗化面に導体層をメッキにより形成することを特徴とする多層プリント配線板の製造法。

【請求項 13】 請求項 6 記載の接着フィルムを、パターン加工された内層回路基板に加圧、加熱条件下でラミネートし、必要により支持ベースフィルムを剥離し、エポキシ樹脂組成物を加熱硬化させた後、酸化剤により該硬化物表面を粗化し、その粗化面に導体層をメッキにより形成することを特徴とする多層プリント配線板の製造法。

【請求項 14】 請求項 7 記載のプリプレグを、パターン加工された内層回路基板に加圧、加熱条件下で積層し、一体化させた後、酸化剤により該プリプレグ表面を粗化し、その粗化面に導体層をメッキにより形成することを特徴とする多層プリント配線板の製造法。

【請求項 15】 請求項 1 乃至 5 記載のエポキシ樹脂組成物を両面銅張積層板の銅箔をエッチアウトした面もしくはアンクラッド板の少なくとも片方の面に塗工し、加熱硬化して得られた積層板。

【請求項 16】 請求項 6 記載の接着フィルムを両面銅張積層板の銅箔をエッチアウトした面もしくはアンクラッド板の少なくとも片方の面に、加圧、加熱条件下でラミネートし、必要により支持ベースフィルムを剥離、加熱硬化して得られた積層板。

【請求項 17】 請求項 7 記載のプリプレグを両面銅張積層板の銅箔をエッチアウトした面もしくはアンクラッド板の少なくとも片方の面に、加圧、加熱条件下で積層して得られた積層板。

【請求項 18】 請求項 7 記載のプリプレグを加圧、加熱条件下で積層して得られた積層板。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は、導体回路層と絶縁層とを交互に積み上げたビルドアップ方式の多層プリント配線板において、高耐熱性と酸化剤による粗化性を両立させた層間絶縁材用エポキシ樹脂組成物、並びにこれを用いた接着フィルム及びプリプレグ、さらにはこれらを用いた積層板、多層プリント配線板及びその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、多層プリント配線板の製造方法として、内層回路板の導体層上に有機絶縁層を交互に積み上げていくビルドアップ方式の製造技術が注目されている。特開平 7-304931、7-304933 には、回路形成された内層回路板にエポキシ樹脂組成物を塗布、加熱硬化後、粗化剤により表面に凸凹の粗化面を形成し、導体層をメッキにより形成する多層プリント配線板の製造法が開示されている。また、特開平 8-64960 には、下塗り接着剤を塗布、仮乾燥後フィルム状アディティブ接着剤を貼り合わせて加熱硬化させ、アルカリ性酸化剤で粗化、導体層をメッキにより形成し多層プ

プリント配線板を製造する方法が知られている。これらの用途に使用されるエポキシ樹脂組成物では硬化剤として、例えばジシアンジアミド、イミダゾール化合物の様なアミン系硬化剤を使用するのが一般的であった。しかしながら、近年の実装密度の増大と共に、積層板同様、ビルドアップ方式の層間絶縁材にも従来より耐熱性に優れる硬化系が望まれていた。このような問題を解決する方法として、我々は特開平11-1547にてトリアジン構造含有フェノール系硬化剤を使用し、高耐熱性と酸化剤による粗化性を両立させた層間絶縁材用エポキシ樹脂組成物を開発してきた。しかしながら、該発明樹脂組成物にはゴム成分等の粗化成分を必須としているため、より微細なファインパターン化、絶縁層の薄膜化が要求される分野では、耐熱性や電気絶縁性が問題となる場合があった。また、最近の環境問題から臭素系エポキシ樹脂に代わって、難燃性エポキシ樹脂として注目されているリン原子含有エポキシ樹脂を使用した場合、既存の樹脂組成物では良好な粗化面が得られず、その後のメッキ導体層ピール強度が弱いという問題もあった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】高耐熱性と酸化剤による粗化性を両立させた層間絶縁材用エポキシ樹脂組成物を開発することにあり、具体的にはゴム成分等の粗化成分なしに、より微細なファインパターン化でき、絶縁層の薄膜化を可能とし、耐熱性や電気絶縁性が良好で、その後のメッキ導体層ピール強度を改善することにある。

【0004】

【問題を解決するための手段】上記問題点を顧みて、本発明者らは鋭意検討し、フェノール系硬化剤を使用した系で、粗化成分を必須とすることなく酸化剤による粗化性を可能にした層間絶縁材用エポキシ樹脂組成物を開発するに至った。すなわち本発明の第1は、

(A) 1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂

(B) フェノール系硬化剤

(C) ビスフェノールS骨格を有し、重量平均分子量が5000乃至100000であるフェノキシ樹脂

(D) 硬化促進剤

を必須成分とするエポキシ樹脂組成物であり、特にエポキシ樹脂(A)がリン原子を含有し、フェノール系硬化剤(B)が窒素原子を含有し、フェノキシ樹脂(C)がビスフェノールS骨格とビフェニル骨格を有する場合に、より好適なエポキシ樹脂組成物であり、第2に、本発明のエポキシ樹脂組成物の薄膜を支持ベースフィルム上に形成した接着フィルムであり、第3に、該エポキシ樹脂組成物を繊維からなるシート状補強基材に塗工し、含浸したプリプレグであり、第4に、該エポキシ樹脂組成物の硬化層の粗化面にメッキ導体層が形成され、他面はパターン加工された内層回路基板に密着して積層されていることを特徴とする多層プリント配線板であり、第

5に、該エポキシ樹脂組成物をパターン加工された内層回路基板に塗工し、加熱硬化させた後、酸化剤により該組成物表面を粗化し、その粗化面に導体層をメッキにより形成することを特徴とする多層プリント配線板であり、該接着フィルムをパターン加工された内層回路基板に加圧、加熱条件下でラミネートし、必要により支持ベースフィルムを剥離し、エポキシ樹脂組成物を加熱硬化させた後、酸化剤により該組成物層表面を粗化し、その粗化面に導体層をメッキにより形成することを特徴とする多層プリント配線板であり、さらに該プリプレグを、パターン加工された内層回路基板に加圧、加熱条件下で積層し、一体化させた後、酸化剤により該プリプレグ表面を粗化し、その粗化面に導体層をメッキにより形成することを特徴とする多層プリント配線板であり、第6に、該エポキシ樹脂組成物をパターン加工された内層回路基板に塗工し、加熱硬化させた後、酸化剤により該組成物表面を粗化し、その粗化面に導体層をメッキにより形成することを特徴とする多層プリント配線板の製造法であり、該接着フィルムを、パターン加工された内層回路基板に加圧、加熱条件下でラミネートし、必要により支持ベースフィルムを剥離し、エポキシ樹脂組成物を加熱硬化させた後、酸化剤により該組成物層表面を粗化し、その粗化面に導体層をメッキにより形成することを特徴とする多層プリント配線板の製造法及び、第7には、該エポキシ樹脂組成物を両面銅張積層板の銅箔をエッチアウトした面もしくはアンクラッド板の少なくとも片方の面に塗工、加熱硬化して得られた積層板、該接着フィルムを両面銅張積層板の銅箔をエッチアウトした面もしくはアンクラッド板の少なくとも片方の面に、加圧、加熱条件下でラミネートし、必要により支持ベースフィルムを剥離、加熱硬化して得られた積層板、該プリプレグを両面銅張積層板の銅箔をエッチアウトした面もしくはアンクラッド板の少なくとも片方の面に、加圧、加熱条件下で積層して得られた積層板、プリプレグを加圧、加熱条件下で積層して得られた積層板である。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明に使用される(A)成分：1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂は、層間絶縁材としての十分な耐熱性、耐薬品性、電気特性などの諸物性を得るのに必要である。具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン

型エポキシ樹脂、フェノール類とフェノール性水酸基を有する芳香族アルデヒドとの縮合物のエポキシ化物、トリグリシジルイソシアヌレート、脂環式エポキシ樹脂など公知慣用のものを、単独あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。また、反応性希釈剤としての単官能エポキシ樹脂を含有していてもよい。

【0006】該エポキシ樹脂(A)がリン原子を含有してなることもできる。最近上記エポキシ樹脂の臭素化物に代わって、難燃性エポキシ樹脂として注目されているリン原子含有エポキシ樹脂を使用することも可能である。リン原子含有エポキシ樹脂としては特開平4-11662、11-166035で開示されているものなどが挙げられる。

【0007】本発明に使用される(B)成分：フェノール系硬化剤としては、フェノールノボラック樹脂、アルキルフェノールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、Xylok型フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、ポリビニルフェノール類など公知慣用のものを、単独あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。さらに、フェノール系硬化剤(B)が窒素原子を含有してなることもできる。フェノール系硬化剤を使用すれば難燃性、接着性が向上する。窒素原子を有するフェノール系硬化剤としては、トリアジン構造含有ノボラック樹脂、大日本インキ化学工業株式会社製フェノライト7050シリーズ、油化シェル(株)製メラミン変性フェノールノボラック樹脂などがある。上記のフェノール樹脂の配合量については、1エポキシ当量のエポキシ樹脂(A)に対し0.5~1.3フェノール性水酸基当量のフェノール樹脂を配合することが望ましい。この範囲を外れると得られるエポキシ樹脂組成物の耐熱性が損なわれるという問題が生じる。

【0008】加熱硬化後、酸化剤による良好な粗化を達成するためには、本発明で使用される(C)成分がビスフェノールS骨格を有し、重量平均分子量が5,000乃至100,000であるフェノキシ樹脂が必要である。さらには該フェノキシ樹脂(C)はビスフェノールS骨格とビスフェノール骨格を有し、重量平均分子量が5,000乃至100,000であることが好ましい。該フェノキシ樹脂はスルホン基を有することによりエポキシ樹脂との相溶性が悪く、エポキシ樹脂組成物を溶媒に溶解したワニス中では相溶であるが、加熱硬化後エポキシ樹脂硬化物中で相分離し海島構造が形成される。そのため、粗化成分を添加することなく良好な粗化面を得ることが可能になる。重量平均分子量が5,000未満であると、相分離の効果が発揮されないし、100,000を超えると有機溶剤への溶解性が悪くなり使用できなくなる。該フェノキシ樹脂としては、2官能エポキシ樹脂とビスフェノールSを反応させるか、ビスフェノールS型エポキシ樹脂とビスフェノールを反応させる等、公

知慣用の方法で得ることができる。中でもビフェノール型エポキシ樹脂とビスフェノールSからなるフェノキシ樹脂の場合、樹脂そのもののガラス転移点が高い上に、緻密な粗化面が得られるという特徴がある。これらのフェノキシ樹脂(C)の配合量については、エポキシ樹脂(A)とフェノール系硬化剤(B)の合計量100重量部に対し、5~50重量部の範囲であり、その骨格により最適な配合量が選択される。5重量%未満であると粗化性が不十分であるし、50重量%を超えると樹脂ワニス自体が相分離を起こしたり、硬化物の海島構造が逆転するなどして好ましくない。これらのフェノキシ樹脂には、硬化塗膜の機械的強度、可とう性を向上させることができる上に、接着フィルム及び／又はプリプレグでの樹脂溶融粘度の制御を容易にする効果や、ハジキの防止効果もある。また、通常のフェノキシ樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリシアネート樹脂、ポリエステル樹脂、熱硬化型ポリフェニレンエーテル樹脂等のバインダーポリマーを組み合わせ使用することも可能である。

【0009】本発明に使用される(D)成分：硬化促進剤としては、イミダゾール類や三級アミン類、グアニジン類、またはこれらのエポキシアダクトやマイクロカプセル化したもののほか、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスフォニウム・テトラフェニルボレート等の有機ホスフィン系化合物など、公知慣用のものを単独あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。これらの硬化促進剤(D)の配合量については、エポキシ樹脂(A)とフェノール系硬化剤(B)の合計量100重量部に対し、0.05~10重量部の範囲にあるのが好ましい。0.05重量部より少ないと硬化不足であるし、10重量部を超えても硬化促進効果を増大させることはなく、むしろ耐熱性や機械強度を損なう問題が生じる。本発明の第1に関し、エポキシ樹脂(A)とフェノール系硬化剤(B)の合計量100重量部に対し、フェノキシ樹脂(C)を5乃至50重量部、硬化促進剤(D)を0.05乃至10重量部配合してなるエポキシ樹脂組成物である。

【0010】さらに本発明のエポキシ樹脂組成物には上記成分の他に、熱硬化性樹脂や公知慣用の添加剤を用いることができる。熱硬化性樹脂としては、ブロックイソシアネート樹脂、キシレン樹脂、ラジカル発生剤と重合性樹脂などが挙げられる。添加剤としては、例えば硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化ケイ素粉、無定形シリカ、タルク、クレイ、雲母粉、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの無機充填剤、シリコンパウダー、ナイロンパウダー、フッ素パウダーの如き有機充填剤、アスベスト、オルペン、ベントンの増粘剤、シリコン系、フッ素系、高分子系の消泡剤及び／又はレベリング剤、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系、シランカップリング剤等の密着性付与剤、リン系

難燃剤のような添加剤を使用できる。また、必要に応じてフタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、酸化チタン、カーボンブラック等の公知慣用の着色剤を用いることができる。

【0011】本発明の第2に関しては、エポキシ樹脂組成物の薄膜を支持ベースフィルム上に形成した接着フィルムである。製法としては、支持ベースフィルムを支持体とし、その表面に所定の有機溶剤に該樹脂組成物を溶解した樹脂ワニスを塗布後、加熱及び／又は熱風吹き付けにより溶剤を乾燥させて薄膜となし、接着フィルムを作製することができる。支持ベースフィルムとしては、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、さらには離型紙や銅箔、アルミニウム箔の如き金属箔などが挙げられる。なお、支持ベースフィルムにはマッド処理、コロナ処理の他、離型処理を施してあってもよい。有機溶剤としては、通常溶剤、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート等の酢酸エステル類、セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、カルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素の他、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど、単独又は2種以上組み合わせて使用することができる。具体的には、10～200 μ m厚の支持ベースフィルムに、エポキシ樹脂組成物層の厚みがラミネートする内層回路板の導体厚以上で、10～150 μ mの範囲であり、樹脂層の他の面に1～40 μ m厚の支持フィルムの如き保護フィルムをさらに積層し、ロール状に巻きとって貯蔵される。

【0012】さらに本発明の第3に関しては、該エポキシ樹脂組成物を繊維からなるシート状補強基材にホットメルト法又はソルベント法により塗工、含浸させ、加熱、半硬化させることによりプリプレグを作製することができる。繊維からなるシート状補強基材としては、ガラスクロスやアラミド繊維など、公知慣用のプリプレグ用繊維を使用できる。ホットメルト法では、無溶剤の樹脂を使用し、樹脂と剥離性の良い塗工紙に一旦コーティングしそれをラミネートしたり、ダイコーターにより直接塗工する方法などが知られている。また、ソルベント法は、接着フィルム同様、有機溶剤に該エポキシ樹脂組成物を溶媒に溶解した樹脂ワニスにシート状補強基材を浸漬、含浸させ、その後乾燥させてプリプレグを得る方法である。

【0013】次に、本発明の第4に関しては、該エポキシ樹脂組成物層硬化物の粗化された面にメッキ導体層が形成され、他面はパターン加工された内層回路基板に密

着して積層されていることを特徴とする多層プリント配線板であり、このエポキシ樹脂組成物を用いた多層プリント配線板の製造法について説明する。本発明のエポキシ樹脂組成物をパターン加工された内層回路基板に塗工し、有機溶剤を含有している場合には乾燥した後、加熱硬化させる。なお、内層回路基板としては、ガラスエポキシや金属基板、ポリエステル基板、ポリイミド基板、BTレジン基板、熱硬化型ポリフェニレンエーテル基板等を使用することができ、回路表面は予め粗化处理されてあってもよい。乾燥条件は70～130℃で5～40分、加熱硬化の条件は130～180℃で15～90分の範囲であるのが好ましい。加熱硬化後、必要に応じて所定のスルーホール、ビアホール部等にドリル及び／又はレーザー、プラズマにより穴開けを行う。次いで、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、オゾン、過酸化水素／硫酸、硝酸等の酸化剤で粗化处理し、接着剤層表面に凸凹のアンカーが形成される。さらに、無電解及び／又は電解メッキにより導体層を形成するが、このとき導体層とは逆パターンのメッキレジストを形成し、無電解メッキのみで導体層を形成してもよい。このように導体層が形成された後、150～180℃で20～60分アニール処理することにより、残留している未反応のエポキシ樹脂が硬化し導体層のピール強度をさらに向上させることもできる。

【0014】本発明の第6に関し、本発明のエポキシ樹脂組成物と支持ベースフィルムと必要によりさらに保護フィルムからなる接着フィルムを用いて多層プリント配線板を製造するには、パターン加工された内層回路基板に該接着フィルムをラミネートする。ラミネートは、保護フィルムが存在している場合には保護フィルムを除去後、接着剤の性能を有するエポキシ樹脂組成物の薄膜を加圧、加熱しながら貼り合わせる。ラミネート条件は、フィルム及び内層回路基板を必要によりプレヒートし、圧着温度が70～130℃、圧着圧力が1～11kgf/cm²であって、減圧下で積層するのが好ましい。また、ラミネートはバッチ式であってもロールでの連続式であってもよい。ラミネート後、室温付近に冷却してから支持フィルムを剥離し、内層回路基板上にエポキシ樹脂組成物を転写した後、加熱硬化させる。また、離型処理の施された支持フィルムを使用した場合には、加熱硬化させた後に支持フィルムを剥離してもよい。その後、上記の方法同様、酸化剤により該フィルム表面を粗化、導体層をメッキにより形成して多層プリント配線板を製造することができる。

【0015】一方、本発明のエポキシ樹脂組成物からなるプリプレグを用いて多層プリント配線板の製造するには、パターン加工された内層回路基板に該プリプレグを1枚あるいは必要により数枚重ね、離型フィルムを介して金属プレートを挟み加圧、加熱条件下、積層プレスする。圧力条件は5～40kgf/cm²、温度条件は120～

180℃で20～100分の範囲で成型するのが好ましい。また前記のラミネート方式によっても製造可能である。その後、上記の方法同様、酸化剤により該プリプレグ表面を粗化、導体層をメッキにより形成して多層プリント配線板を製造することができる。製造された多層プリント配線板は内層回路基板がパターン加工された内層回路を同方向に2層以上有する場合には該内層回路間に請求項1乃至5のエポキシ樹脂組成物の硬化物である絶縁層を有していることになる。本発明で言うパターン加工された内層回路基板は多層プリント配線板に対する相対的な呼称である。例えば、基板両面に回路を形成しさらにその両回路表面にエポキシ樹脂組成物の硬化した薄膜を絶縁層として各々形成した後、さらにその両表面に各々回路を形成すると4層プリント配線板が形成できる。この場合の内層回路基板とは基板上に形成された両面に回路形成されたプリント配線板を言う。さらに、この4層プリント配線板の両表面にさらに絶縁層を介して各々1層の回路を追加形成すれば6層プリント配線板ができる。この場合の内層回路基板とは前述の4層プリント配線板を言うことになる。

【0016】本発明の第5に関しては、前述の本発明の第6により製造された多層配線板であり、本発明の該エポキシ樹脂組成物をパターン加工された内層回路基板に塗工し、加熱硬化させた後、酸化剤により該組成物表面を粗化し、その粗化面に導体層をメッキにより形成することを特徴とする多層プリント配線板、該接着フィルムを、パターン加工された内層回路基板に加圧、加熱条件下でラミネートし、必要により支持ベースフィルムを剥離し、エポキシ樹脂組成物を加熱硬化させた後、酸化剤により該組成物層表面を粗化し、その粗化面に導体層をメッキにより形成することを特徴とする多層プリント配線板、該プリプレグを、パターン加工された内層回路基板に加圧、加熱条件下で積層し、一体化させた後、酸化剤により該プリプレグ表面を粗化し、その粗化面に導体層をメッキにより形成することを特徴とする多層プリント配線板である。

【0017】本発明の第7に関し、該エポキシ樹脂組成物を両面銅張積層板の銅箔をエッチアウトした面もしくはアンクラッド板の少なくとも片方の面に塗工、加熱硬化して得られた積層板、該接着フィルムを両面銅張積層板の銅箔をエッチアウトした面もしくはアンクラッド板の少なくとも片方の面に、加圧、加熱条件下でラミネートし、必要により支持ベースフィルムを剥離、加熱硬化して得られた積層板、該プリプレグを両面銅張積層板の銅箔をエッチアウトした面もしくはアンクラッド板の少なくとも片方の面に、加圧、加熱条件下で積層して得られた積層板、プリプレグを加圧、加熱条件下で積層して得られた積層板の製造方法を以下に述べる。

【0018】本発明のエポキシ樹脂組成物を両面銅張積層板の銅箔をエッチアウトした面もしくはアンクラッド

板の少なくとも片方の面に、塗工、加熱硬化させることにより積層板を得ることができる。上記アンクラッド板は、銅張積層板製造時に、銅箔の代わりに離型フィルム等を使用にする事により得られる。このようにして得られた積層板は、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、オゾン、過酸化水素／硫酸、硝酸等の酸化剤で粗化処理を行うことにより、積層板表面に凸凹のアンカーが形成され、さらに無電解及び／又は電解メッキにより、積層板表面に直接導体層を形成することができる。

【0019】また、本発明のエポキシ樹脂組成物からなる接着フィルムを両面銅張積層板の銅箔をエッチアウトした面もしくはアンクラッド板の少なくとも片方の面に、ラミネート、加熱硬化させることにより積層板を得ることができる。このようにして得られた積層板は、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、オゾン、過酸化水素／硫酸、硝酸等の酸化剤で粗化処理を行うことにより、積層板表面に凸凹のアンカーが形成され、さらに無電解及び／又は電解メッキにより、積層板表面に直接導体層を形成することができる。

【0020】また、本発明のエポキシ樹脂組成物からなるプリプレグを所定の枚数を重ねるか、または両面銅張積層板の銅箔をエッチアウトした面もしくはアンクラッド板の少なくとも片方の面に載せ、離型フィルムを介して金属プレートを挟み加圧、加熱条件下、積層プレスすることにより積層板を得ることができる。このようにして得られた積層板は、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、オゾン、過酸化水素／硫酸、硝酸等の酸化剤で粗化処理を行うことにより、積層板表面に凸凹のアンカーが形成され、さらに無電解及び／又は電解メッキにより、積層板表面に直接導体層を形成することができる。

【0021】

【実施例】以下に製造例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0022】

【実施例1】(A)成分としてビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量185、油化シェルエポキシ(株)製エピコート828)20重量部(以下、配合量は全て重量部で表す)、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量215、大日本インキ化学工業(株)製エピクロンN-673)45部、(B)成分としてフェノールノボラック樹脂(フェノール性水酸基当量105、大日本インキ化学工業(株)製フェノライト)30部をエチルジグリコールアセテート20部、ソルベントナフサ20部に攪拌しながら加熱溶解させ室温まで冷却した後、そこへ(C)成分として828とビスフェノールSからなるフェノキシ樹脂のシクロヘキサノンワニス(油化シェルエポキシ(株)製YL6747H30、不揮発分30重量%、重量平均分子量47000)30部と(D)成分として2-フェニル-4、5-

ビス（ヒドロキシメチル）イミダゾール粉碎品0.8部、さらに微粉碎シリカ2部、シリコン系消泡剤0.5部を添加しエポキシ樹脂組成物を作製した。

【0023】

【実施例2】（A）成分としてビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ（株）製エピコート828）20部、特開平11-166035記載の合成例1のリン含有エポキシ樹脂（エポキシ当量300、リン含有量2.0重量%）45部をメチルエチルケトン（以下、MEKと記す）に攪拌しながら加熱溶解させ室温まで冷却した後、そこへ（B）成分としてトリアジン構造含有フェノールノボラック樹脂のMEKワニス（大日本インキ化学工業（株）製フェノライトLA-7052、不揮発分60%、不揮発分のフェノール性水酸基当量120）50部、（C）成分としてテトラメチルタイプのビフェノール型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ（株）製YX-4000）とビスフェノールSからなるフェノキシ樹脂のシクロヘキサノンワニス（油化シェルエポキシ（株）製YL6746H30、不揮発分30重量%、重量平均分子量30000）70部、（D）成分として2、4-ジアミノ-6-（2-メチル-1-イミダゾリルエチル）-1,3,5-トリアジン・イソシアヌル酸付加物粉碎品0.5部、さらに微粉碎シリカ2部を添加しエポキシ樹脂組成物を作製した。そのワニス状のエポキシ樹脂組成物を厚さ38 μ mのPETフィルム上に、乾燥後の厚みが60 μ mとなるようにローラーコーターにて塗布、80~120℃で10分乾燥させ、接着フィルムを得た。

【0024】

【実施例3】（A）成分としてクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業（株）製エピクロンN-673）15部、特開平11-166035記載の合成例1のリン含有エポキシ樹脂（エポキシ当量300、リン含有量2.0重量%）50部をMEKに攪拌しながら加熱溶解させ室温まで冷却した後、そこへ（B）成分としてトリアジン構造含有フェノールノボラック樹脂のMEKワニス（大日本インキ化学工業（株）製フェノライトLA-7052）45部、（C）成分としてテトラメチルタイプのビフェノール型エポキシ樹脂とビスフェノールSからなるフェノキシ樹脂のシクロヘキサノンワニス（油化シェルエポキシ（株）製YL6746H30）50部、（D）成分として2、4-ジアミノ-6-（2-メチル-1-イミダゾリルエチル）-1,3,5-トリアジン・イソシアヌル酸付加物粉碎品0.5部、さらにフェノキシ樹脂ワニス（東都化成（株）製YP-50-EK35）20部、微粉碎シリカ2部を添加しエポキシ樹脂組成物を作製した。そのワニス状のエポキシ樹脂組成物をアラミド繊維布（帝人（株）テクノーラ）に含浸し、150℃で乾燥させ、樹脂含量45重量%程度で、厚みが0.1mmのプリプレグを得た。

【0025】

【実施例4】実施例2記載のエポキシ樹脂組成物を100 μ mのガラスクロスに含浸し、80~120℃で10分乾燥させ、樹脂含量40%のプリプレグを得た。

【0026】

【実施例5】実施例2記載のエポキシ樹脂組成物を34 μ mのガラスクロスに含浸し、80~120℃で10分で乾燥させ、樹脂含量75%のプリプレグを得た。

【0027】

【比較実施例1】（A）成分としてビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ（株）製エピコート828）20重量部、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業（株）製エピクロンN-673）45部、（B）成分としてフェノールノボラック樹脂（大日本インキ化学工業（株）製フェノライト）30部をエチルジグリコールアセテート20部、ソルベントナフサ20部に攪拌しながら加熱溶解させ室温まで冷却した後、そこへフェノキシ樹脂ワニス（東都化成（株）製YP-50-EK35）30部と（D）成分として2-フェニル-4,5-ビス（ヒドロキシメチル）イミダゾール粉碎品0.8部、さらに微粉碎シリカ2部、シリコン系消泡剤0.5部を添加しエポキシ樹脂組成物を作製した。

【0028】

【比較実施例2】（A）成分としてビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ（株）製エピコート828）20部、特開平11-166035記載の合成例1のリン含有エポキシ樹脂（エポキシ当量300、リン含有量2.0重量%）45部をMEKに攪拌しながら加熱溶解させ室温まで冷却した後、そこへ（B）成分としてトリアジン構造含有フェノールノボラック樹脂のMEKワニス（大日本インキ化学工業（株）製フェノライトLA-7052）50部、さらに末端エポキシ化ポリブタジエンゴム（ナガセ化成工業（株）製デナレックスR-45EPT）15部、炭酸カルシウム15部、フェノキシ樹脂ワニス（東都化成（株）製YP-50-EK35）30部、（D）成分として2、4-ジアミノ-6-（2-メチル-1-イミダゾリルエチル）-1,3,5-トリアジン・イソシアヌル酸付加物粉碎品0.5部、微粉碎シリカ2部を添加しエポキシ樹脂組成物を作製した。そのワニス状のエポキシ樹脂組成物を厚さ38 μ mのPETフィルム上に、乾燥後の厚みが60 μ mとなるようにローラーコーターにて塗布、80~120℃で10分乾燥させ、接着フィルムを得た。

【0029】

【製造例1】銅箔35 μ mのガラスエポキシ両面銅張積層板から内層回路基板を作製し、実施例1で得られたエポキシ樹脂組成物をスクリーン印刷にて塗布し、120℃で10分乾燥した後、裏面も同様に塗布、乾燥させ170℃で30分加熱硬化させた。その後、所定のスルー

ホール、ビアホール部等にドリル及び／又はレーザーにより穴開けを行い、次いで過マンガン酸塩のアルカリ性酸化剤（アトテックジャパン（株）製薬液）で該樹脂層表面を粗化处理した後、無電解及び／又は電解メッキしサブトラクティブ法に従って4層プリント配線板を得た。その後、さらに170℃で30分加熱しアニール処理を行った。

【0030】

【製造例2】銅箔35μmのガラスエポキシ両面銅張積層板から内層回路基板を作製し、実施例2で得られた接着フィルムを真空ラミネーターにより、温度110℃、圧力1kgf/cm²、気圧5mmHg以下の条件で両面にラミネートした後、PETフィルムを剥離し、170℃で30分加熱硬化させた。その後、所定のスルーホール、ビアホール部等にドリル及び／又はレーザーにより穴開けを行い、次いで過マンガン酸塩のアルカリ性酸化剤で該フィルム表面を粗化处理し、無電解及び／又は電解メッキしサブトラクティブ法に従って4層プリント配線板を得た。その後、さらに150℃で30分アニール処理を行った。

【0031】

【製造例3】銅箔35μmのガラスエポキシ両面銅張積層板から内層回路基板を作製し、実施例3で得られたプ

リプレグを1枚ずつ両面に重ね、離型フィルムを介して金属プレートで挟み、120℃、10kgf/cm²で15分後、170℃、40kgf/cm²で60分間積層プレスした。その後、所定のスルーホール、ビアホール部等にドリル及び／又はレーザーにより穴開けを行い、次いで過マンガン酸塩のアルカリ性酸化剤で表面を粗化处理し、全面に無電解及び／又は電解メッキにより導体層を形成した後、サブトラクティブ法に従って4層プリント配線板を得た。

【0032】

【比較製造例1】比較実施例1で得られたエポキシ樹脂組成物を用いて製造例1と全く同様にして4層プリント配線板を得た。

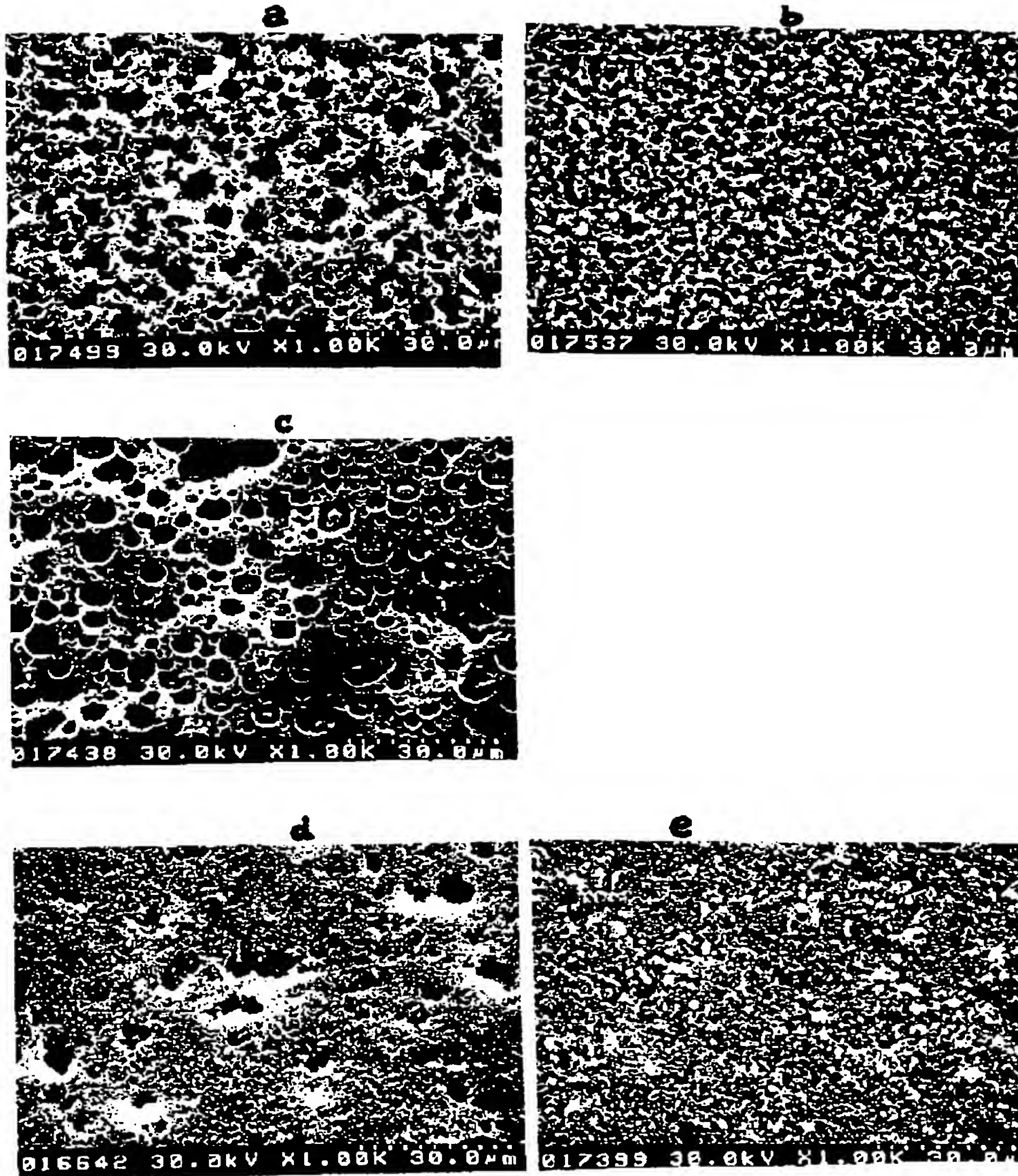
【0033】

【比較製造例2】比較実施例2で得られたエポキシ樹脂組成物を用いて製造例2と全く同様にして4層プリント配線板を得た。

【0034】製造例1～3及び比較製造例1～2で得られた4層プリント配線板について、粗化後の樹脂表面電子顕微鏡（SEM）写真を図1に、さらに導体ピール強度測定と煮沸耐熱性の結果を表1に示す。

【0035】

【図1】



【0036】

【表1】

	ピール強度 (kgf/cm)	煮沸耐熱性
製造例1	0.90	○
製造例2	1.1	○
製造例3	1.0	○
比較製造例1	0.25	×
比較製造例2	0.30	×

【0037】ピール強度測定：JIS C6481に準ずる。導体メッキ厚は約30μm。

【0038】煮沸耐熱性：得られた4層プリント配線板について、2時間煮沸処理した後260℃の半田浴に30秒浸漬して評価を行った。評価はその試験基板の外観を目視判定により行った。

○：良好、×：ふくれ、はがれ又はミーズリング発生。

【0039】実施例1～3、製造例1～3の結果から、本発明の方法に従えば酸化剤による粗化により密着性に

優れた銅メッキが形成され、かつ高耐熱性が両立されるのでビルドアップ方式で信頼性の高い多層プリント配線板を製造することができる。特にエポキシ樹脂(A)がリン原子を含有し、フェノール系硬化剤(B)が窒素原子を含有し、フェノキシ樹脂(C)がビスフェノールS骨格とビフェニル骨格を有する場合、ピール強度が高い上に、より緻密なアンカー形状が粗化形成されファインパターンに適していることが判明した。一方、本発明必須(C)成分を含有しない比較実施例1では、酸化剤によって十分なアンカー効果の発揮される凸凹状態が形成されないため、銅メッキのピール強度が低いものであった。また、比較実施例2のようにリン原子含有エポキシ樹脂を使用した場合、粗化成分を含んでも粗化形状が悪く銅メッキの密着性が低いため煮沸耐熱性に劣り、実用に耐え得るものではなかった。

【0040】

BEST AVAILABLE COPY

【製造例 4】銅箔 18 μm のガラスエポキシ両面銅張積層板の銅箔をエッチアウトし、実施例 5 で得られたプリプレグを 1 枚ずつ両面に重ね、離型フィルムを介して真空ラミネーターにより、温度 110 $^{\circ}\text{C}$ 、圧力 1 kgf/cm²、気圧 5 mmHg 以下の条件で両面にラミネートした後、離型フィルムを剥離し、170 $^{\circ}\text{C}$ で 60 分加熱硬化させることにより、積層板を得た。次いで過マンガン酸塩のアルカリ性酸化剤で表面を粗化处理し、全面に無電解及び／又は電解メッキにより約 30 μm の導体層を形成した。このピール強度は、1.0 kgf/cm であった。

【0041】

【製造例 5】実施例 4 で得られたプリプレグを 2 枚重ねて、離型フィルムを介して金属プレートで挟み、120 $^{\circ}\text{C}$ 、10 kgf/cm² で 15 分後、170 $^{\circ}\text{C}$ 、40 kgf/cm² で 60 分間積層プレスすることにより、板厚 0.2 mm の積層板を得た。この積層板の特性を表 2 に示す。次いで過マンガン酸塩のアルカリ性酸化剤で表面を粗化处理し、全面に無電解及び／又は電解メッキにより約 25 μm の導体層を形成した。このピール強度は、0.9 kgf/cm であった。

【0042】

【表 2】

特性		積層板
CTE(ppm)	x-y	10.6
	z	56
誘電率	1MHz	4.81
	500MHz	4.4
	1GHz	4.37
誘電正接	1MHz	0.026
	500MHz	0.023
	1GHz	0.022
引っ張り強さ(kgf/mm ²)		27.4
破断伸び率(%)		2.8
曲げ強さ(kgf/mm ²)	2 $\bar{\eta}$	49
	3 \square	50.3
曲げ弾性率(kgf/mm ²)	2 $\bar{\eta}$	1749
	3 \square	1930

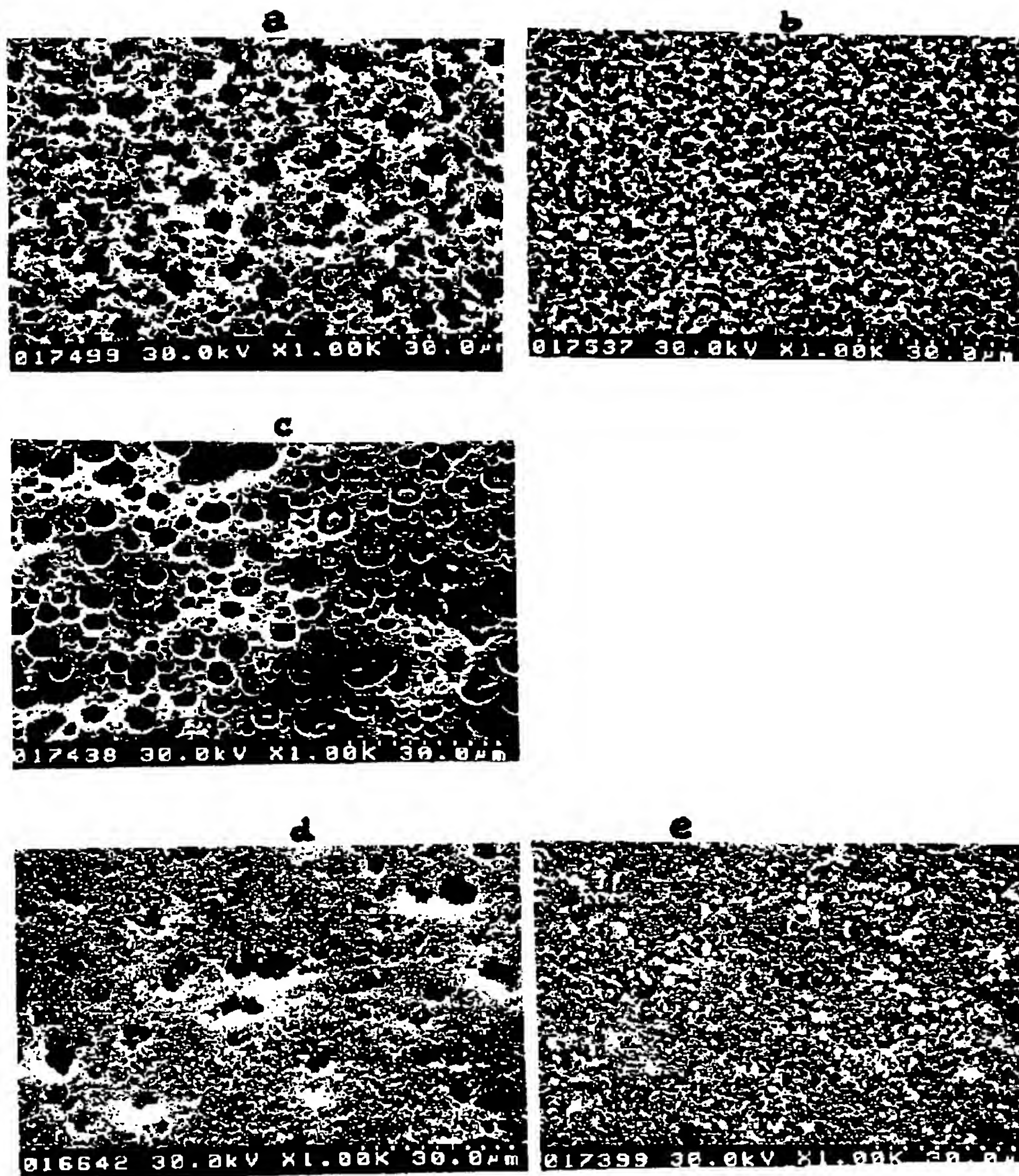
【0043】

【発明の効果】本発明の方法に従うと、ビルドアップ方式の多層プリント配線板の製造において、ファインパターンの形成に適しかつ、絶縁層中に性能を悪化させる粗化成分を必要とせず密着性に優れた導体層を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】4 層プリント配線板について、粗化後の樹脂表面電子顕微鏡 (SEM) 写真である。製造例 1 で得られた SEM 写真を図 1 の a に、製造例 2 を同 b に、製造例 3 を同 c に、比較製造例 1 を同 d に及び比較製造例 2 を同 e に示した。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H05K 3/46

// C08L 63:00

識別記号

F I

H05K 3/46

C08L 63:00

テ-マ-コ-ト' (参考)

G

B